

MANUFACTURE OF VOID-FREE LAMINATES AND USE THEREOF**Publication number:** JP2003513110T**Publication date:** 2003-04-08**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- International: *B29C70/44; B29C70/54; C08G59/32; C08G59/38; C08G59/44; C08G59/50; C08J5/24; C08L63/00; B29C70/04; C08G59/00; C08J5/24; C08L63/00; (IPC1-7): C08J5/24; C08G59/44; C08G59/50; C08L63/00*

- European: *B29C70/44; B29C70/54E; C08G59/32; C08G59/32C; C08G59/38; C08J5/24; C08L63/00*

Application number: JP20010506093T 19990520

Priority number(s): US19980086142P 19980520; WO1999US11333 19990520

Also published as:

WO0100405 (A3)

WO0100405 (A2)

EP1144190 (A3)

EP1144190 (A2)

EP1144190 (A0)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for JP2003513110T

Abstract of corresponding document: **WO0100405**

The invention provides a method of forming a void-free laminate, comprising the steps of: (a) enclosing a partially impregnated prepreg in a vacuum envelope, said partially impregnated prepreg comprising a fiber layer partially impregnated with a resin composition; and (b) heating said partially impregnated prepreg under vacuum to withdraw air present in said partially impregnated prepreg and to cause said resin composition (i) to fully infuse into said fiber layer and (ii) to cure thereby forming said void-free laminate. The present invention further provides novel combinations of modified epoxy resins that may be employed with the methods disclosed. The void-free laminates may be utilized for the manufacture of parts for the aerospace and aircraft industries.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト ⁷ (参考)
C 08 J 5/24	C F C	C 08 J 5/24	C F C 4 F 0 7 2
C 08 G 59/44		C 08 G 59/44	4 J 0 3 6
59/50		59/50	
// C 08 L 63:00		C 08 L 63:00	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 67 頁)

- (21) 出願番号 特願2001-506093(P2001-506093)
 (86) (22) 出願日 平成11年5月20日(1999.5.20)
 (85) 翻訳文提出日 平成12年11月20日(2000.11.20)
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 1 1 3 3 3
 (87) 国際公開番号 W O 0 1 / 0 0 0 4 0 5
 (87) 国際公開日 平成13年1月4日(2001.1.4)
 (31) 優先権主張番号 6 0 / 0 8 6 , 1 4 2
 (32) 優先日 平成10年5月20日(1998.5.20)
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

- (71) 出願人 サイテック テクノロジー コーポレーション
 Cytec Technology Corporation
 アメリカ合衆国 デラウェア州 19801,
 ウィルミントン スイート 1300, ノ
 ース マーケット ストリート 1105
 1105 North Market Street, Suite 1300 Wilmi
 ngton, Delaware 19801
 U. S. A.

(74) 代理人 弁理士 大塚 康徳 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 空隙のない積層品の製造およびその使用方法

(57) 【要約】

本発明は、空隙のない積層品を形成する方法であって、

(a) 部分含浸プレプレグを真空容器内に密封するステップであって、前記部分含浸プレプレグは部分的に樹脂組成物を含浸させた繊維層を有するステップと、

(b) 真空下で前記部分含浸プレプレグを加熱して前記部分含浸プレプレグ内に存在する空気を除去するとともに、前記樹脂組成物を、(1) 前記繊維層に十分に侵入させ、(11) 硬化させることによって前記空隙のない積層品を形成するステップとを有する方法を提供する。本発明は、開示された方法に使用することができる改良されたエポキシ樹脂の新奇的な組合せをさらに提供する。それら空隙のない積層品は、宇宙航空産業や航空機産業に向けた部品に使用することができる。



【特許請求の範囲】**【請求項1】**

空隙のない積層品を形成する方法であって、

(a) 部分含浸プレプレグを真空容器内に密封するステップであって、前記部分含浸プレプレグが樹脂組成物を部分的に含浸させた繊維層を有するステップと

、
(b) 真空下で前記部分含浸プレプレグを加熱して前記部分含浸プレプレグ内に存在する空気を除去するとともに、前記樹脂組成物を (i) 前記繊維層に十分に浸入させ、(ii) 硬化させることによって前記空隙のない積層品を形成するステップと、
を有することを特徴とする方法。

【請求項2】

前記繊維層は複数の並列配向トウで形成され、各々のトウは複数の一方向強化繊維で形成されていることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記複数の一方向強化繊維が、ガラス、石英、有機物、炭素および黒鉛からなるグループから選択されていることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記樹脂組成物を前記繊維層の片面に部分的に含浸させることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記樹脂組成物を前記繊維層の両面に部分的に含浸させることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記樹脂組成物がフィルム、粉末または液体であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記樹脂組成物が、硬化温度で約100ボアズから約1200ボアズの粘度を有することを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項 8】

第2の部分含浸プレプレグをステップ(a)の前記部分含浸プレプレグ上に配置するステップを有することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 9】

前記第2の部分含浸プレプレグが、樹脂組成物を部分的に含浸させた繊維層を有することを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項 10】

前記繊維層は複数の並列配向トウで形成され、各々のトウは複数の一方向強化繊維で形成されていることを特徴とする請求項9に記載の方法。

【請求項 11】

前記複数の一方向強化繊維が、ガラス、石英、有機物、炭素および黒鉛からなるグループから選択されていることを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項 12】

ステップ(a)の前記部分含浸プレプレグと前記第2の部分含浸プレプレグとの間にコアを配置するステップを有することを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項 13】

前記コアがハニカムコアであることを特徴とする請求項12に記載の方法。

【請求項 14】

前記樹脂組成物は室温では半固体樹脂であり、硬化温度では粘度が約100から1200ポアズの液体になっていることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 15】

前記加熱は約55℃から約75℃の温度で前記樹脂を硬化させることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 16】

前記加熱は約65℃の温度で、前記樹脂を硬化させることを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項 17】

前記温度が14時間維持されていることを特徴とする請求項16に記載の方法

。

【請求項18】

前記温度が、13mmHg以下の絶対圧力のもとで室温から毎分1.7℃の昇温速度で上昇することを特徴とする請求項16に記載の方法。

【請求項19】

前記空隙のない積層品を、前記積層品を約175℃から約185℃の温度に加熱することによって後硬化させることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項20】

前記空隙のない積層品は航空機または宇宙船の材料であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項21】

(a) トリス（ヒドロキシフェニル）メタンベースのエポキシ半固体樹脂約70から約90重量パーセントと、

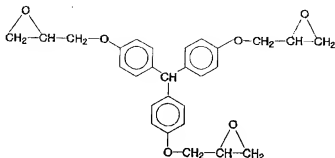
(b) テトラグリシジルメチレンジアニリン液状樹脂約10から約30重量パーセントと、

を有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項22】

前記トリス（ヒドロキシフェニル）メタンベースのエポキシ半固体樹脂が、

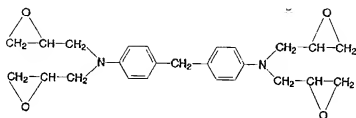
【化1】



を有することを特徴とする請求項21に記載の樹脂組成物。

【請求項23】

前記テトラグリシジルメチレンジアニリン液状樹脂が、
【化2】



を有することを特徴とする請求項21に記載の樹脂組成物。

【請求項24】

前記樹脂組成物が、約55℃から約75℃で約100から約1200ポアズの粘度を有することを特徴とする請求項21に記載の樹脂組成物。

【請求項25】

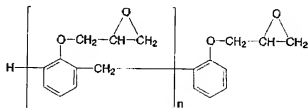
(a) グリシジルエーテルのフェノールノボラック樹脂約45から約65重量パーセントと、

(b) ビスフェノールAエポキシ半固体樹脂約5から約20重量パーセントと、

(c) ビスフェノールAエポキシ液状樹脂約10から約30重量パーセントとを有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項26】

前記グリシジルエーテルのフェノールノボラック樹脂組成物が、
【化3】

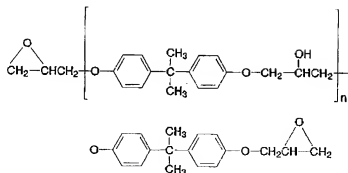


を有し、上式中、nは2、6であることを特徴とする請求項25に記載の樹脂組成物。

【請求項27】

前記ビスフェノールAエポキシ半固体樹脂が、

【化4】

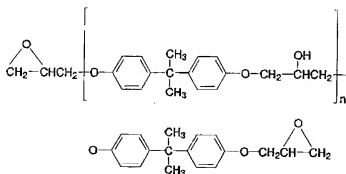


を有し、上式中、nは0.1であることを特徴とする請求項25に記載の樹脂組成物。

【請求項28】

前記ビスフェノールAエポキシ液状樹脂が、

【化5】



を有し、上式中、nは2.5であることを特徴とする請求項25に記載の樹脂組成物。

【請求項29】

前記樹脂組成物が、約55℃から約75℃で約100から約1200ポアズの粘度を有することを特徴とする請求項25に記載の樹脂組成物。

【請求項30】

(a) グリシジルエーテルのクレゾールノボラック樹脂約20から約30重量パーセントと、

(b) テトラグリシジルメチレンジアニリン樹脂約35から約45重量パーセントと、

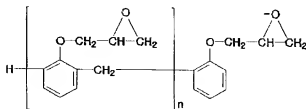
(c) ビスフェノールAエポキシ液状樹脂約14から約26重量パーセントと、

(d) ビスフェノールAエポキシ固体樹脂約0から約8重量パーセントと、
を有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項31】

前記グリシジルエーテルのクレゾールノボラック樹脂が、

【化6】

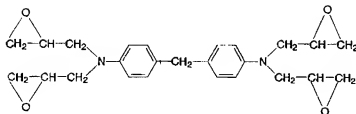


を有し、上式中、nは2、8であることを特徴とする請求項30に記載の樹脂組成物。

【請求項32】

前記テトラグリシジルメチレンジアニリン樹脂が、

【化7】

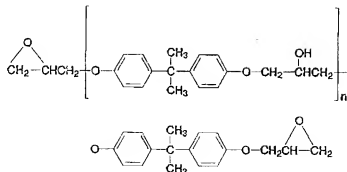


を有することを特徴とする請求項30に記載の樹脂組成物。

【請求項33】

前記ビスフェノールAエポキシ液状樹脂が⁶、

【化8】

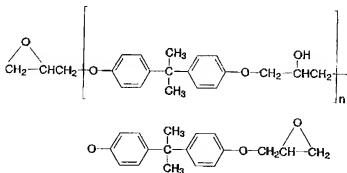


を有し、上式でnは2、5であることを特徴とする請求項30に記載の樹脂組成物。

【請求項34】

前記ビスフェノールAエポキシ固体樹脂が⁶、

【化9】



を有し、上式でnは3、5であることを特徴とする請求項30に記載の樹脂組成物。

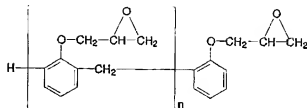
【請求項35】

前記樹脂組成物が⁶、約55℃から約75℃で約100から約1200ポアズの粘度を有することを特徴とする請求項30に記載の樹脂組成物。

【請求項36】

(a) 約20から約30重量パーセントで下式のnは2.8の

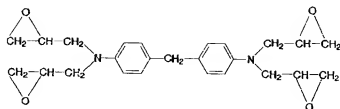
【化10】



と、

(b) 約35から約45重量パーセントの

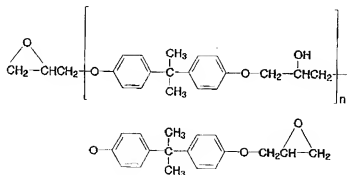
【化11】



と、

(c) 約14から約26重量パーセントで下式のnは2.5の

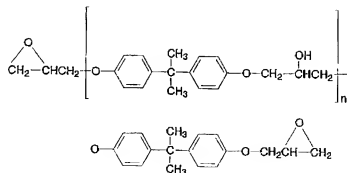
【化12】



と、

(d) 約0から約8重量パーセントで下式のnは30、5の

【化13】



と、

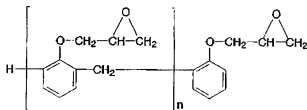
を有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項37】

前記樹脂組成物が、

(a) 約2.5重量パーセントで下式のnは2、8の

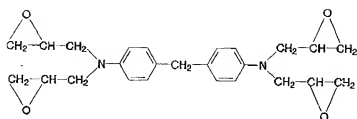
【化14】



と、

(b) 約40重量パーセントの

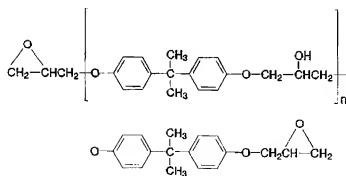
【化15】



と、

(c) 約18重量パーセントで下式のnは2.5の

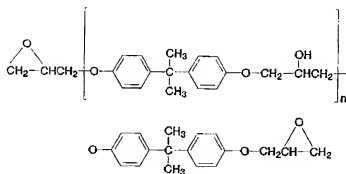
【化16】



と、

(d) 約8重量パーセントで下式のnは30.5の

【化17】



と、

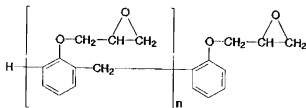
を有することを特徴とする請求項36に記載の樹脂組成物。

【請求項38】

前記樹脂組成物が、

(a) 約24重量パーセントで下式のnは2、8の

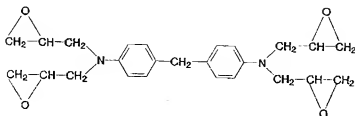
【化18】



と、

(b) 約40重量パーセントの

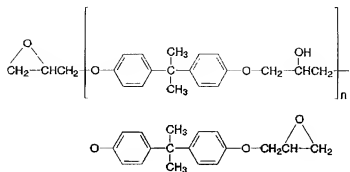
【化19】



と、

(c) 約22重量パーセントで下式のnは2、5の

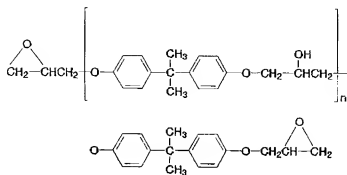
【化20】



と、

(d) 約4重量パーセントで下式のnは30、5の

【化21】



と

を有することを特徴とする請求項36に記載の樹脂組成物。

【請求項39】

前記樹脂組成物が、約55℃から約75℃で約100から約1200ポアズの粘度を有することを特徴とする請求項36に記載の樹脂組成物。

【請求項40】

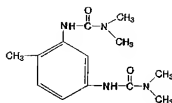
約3から約5重量パーセントのジシアンジアミドをさらに有することを特徴とする請求項21、請求項25、請求項30または請求項36に記載の樹脂組成物

。

【請求項41】

約1.5から約2.5重量パーセントの

【化22】

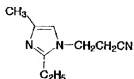


をさらに有することを特徴とする請求項21、請求項25、請求項30、請求項36または請求項40に記載の樹脂組成物。

【請求項42】

約0.2から約0.5重量パーセントの

【化23】



をさらに有することを特徴とする請求項21、請求項25、請求項30、請求項36、請求項40または請求項41に記載の樹脂組成物。

【請求項43】

(a) トリス(ヒドロキシフェニル)メタンベースのエポキシ半固体樹脂約70から約90重量パーセントと、

(b) テトラグリシジルメチレンジアニリン液状樹脂約10から約30重量パーセントと、

を混合するステップを有する方法によって調製されることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項44】

(a) グリシジルエーテルのクレゾールノボラック樹脂約20から約30重量

パーセントと、

(b) テトラグリシジルメチレンジアニリン樹脂約35から約45重量パーセントと、

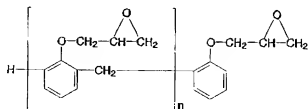
(c) ビスフェノールAエポキシ液状樹脂約14から約26重量パーセントと、

(d) ビスフェノールAエポキシ固体樹脂約0から約8重量パーセントと、
を混合するステップを有する方法によって調製されることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項45】

(a) 約20から約30重量パーセントで下式のnは2.8の

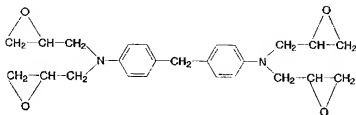
【化24】



と、

(b) 約35から約45重量パーセントの

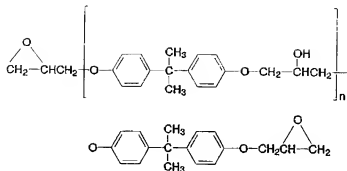
【化25】



と、

(c) 約14から約26重量パーセントで下式のnは2.5の

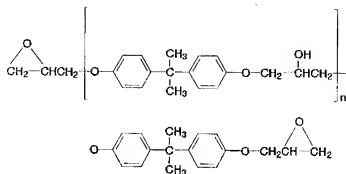
【化26】



と、

(d) 約0から約8重量パーセントで下式のnは30、5の

【化27】



と、

を混合するステップを有する方法によって調製されることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項46】

空隙のない積層品を形成する方法であって、

(a) 部分含浸プレプレグを真空容器内に密封するステップであって、前記部分含浸プレプレグが部分的に樹脂組成物を含浸させた繊維層を有し、前記樹脂組成物がグリシジルエーテルのクレゾールノボラック樹脂を有するステップと、

(b) 真空下で前記部分含浸プレプレグを加熱して前記部分含浸プレプレグ内に存在する空気を除去するとともに、前記樹脂組成物を(i)前記繊維層に十分

に浸入させ、(i i) 硬化させることによって前記空隙のない積層品を形成するステップと、
を有することを特徴とする方法。

【請求項47】

空隙のない積層品を形成する方法であって、

(a) 部分含浸プレプレグを真空容器内に密封するステップであって、前記部分含浸プレプレグが部分的に樹脂組成物を含浸させた繊維層を有し、前記樹脂組成物が、(i) トリス(ヒドロキシフェニル)メタンベースのエポキシ半固体樹脂約70から約90重量パーセントと、(i i) テトラグリシジルメチレンジアニリン液状樹脂約10から約30重量パーセントとを有するステップと、

(b) 真空中で前記部分含浸プレプレグを加熱して前記部分含浸プレプレグ内に存在する空気を除去するとともに、前記樹脂組成物を、(i) 前記繊維層に十分に浸入させ、(i i) 硬化させることによって前記空隙のない積層品を形成するステップと、
を有することを特徴とする方法。

【請求項48】

空隙のない積層品を形成する方法であって、

(a) 部分含浸プレプレグを真空容器内に密封するステップであって、前記部分含浸プレプレグが部分的に樹脂組成物を含浸させた繊維層を有し、前記樹脂組成物が、(i) グリシジルエーテルのフェノールノボラック樹脂約45から約65重量パーセントと、(i i) ビスフェノールAエポキシ半固体樹脂約5から約20重量パーセントと、(i i i) ビスフェノールA液状樹脂約10から約30重量パーセントとを有するステップと、

(b) 真空中で前記部分含浸プレプレグを加熱して前記部分含浸プレプレグ内に存在する空気を除去するとともに、前記樹脂組成物を、(i) 前記繊維層に十分に浸入させ、(i i) 硬化させることによって前記空隙のない積層品を形成するステップと、
を有することを特徴とする方法。

【請求項49】

空隙のない積層品を形成する方法であって、

(a) 部分含浸プレプレグを真空中容器内に密封するステップであって、前記部分含浸プレプレグが部分的に樹脂組成物を含浸させた繊維層を有し、前記樹脂組成物が、(i) グリシジルエーテルのクレゾールノボラック樹脂約20から約30重量パーセントと、(ii) テトラグリシジルメチレンジアニリン樹脂約35から約45重量パーセントと、(iii) ビスフェノールAエポキシ液状樹脂約14から約26重量パーセントと、(iv) ビスフェノールAエポキシ固体樹脂約0から約8重量パーセントとを有するステップと、

(b) 真空下で前記部分含浸プレプレグを加熱して前記部分含浸プレプレグ内に存在する空気を除去するとともに、前記樹脂組成物を、(i) 前記繊維層に十分に浸入させ、(ii) 硬化させることによって前記空隙のない積層品を形成するステップと、

を有することを特徴とする方法。

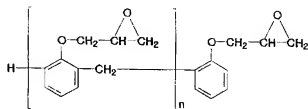
【請求項50】

空隙のない積層品を形成する方法であって、

(a) 部分含浸プレプレグを真空中容器内に密封するステップであって、前記部分含浸プレプレグが部分的に樹脂組成物を含浸させた繊維層を有し、前記樹脂組成物が、

(i) 約20から約30重量パーセントで下式のnは2.8の

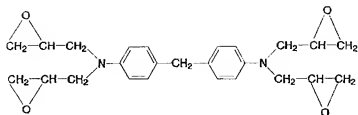
【化28】



と、

(ii) 約35から約45重量パーセントの

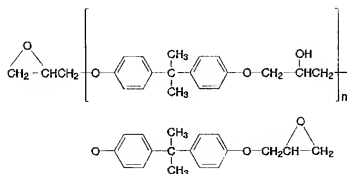
【化29】



と、

(iii) 約14から約26重量パーセントで下式のnは2.5の

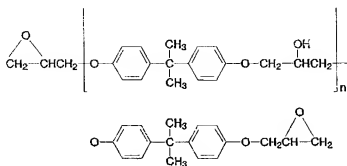
【化30】



と、

(iv) 約0から約8重量パーセントで下式のnは30.5の

【化31】



と、を有するステップと、

(b) 真空下で前記部分含浸プレプレグを加熱して前記部分含浸プレプレグ内に存在する空気を除去するとともに、前記樹脂組成物を、(i) 前記繊維層に十分に浸入させ、(ii) 硬化させることによって前記空隙のない積層品を形成す

るステップと、
を有することを特徴とする方法。

【請求項51】

空隙のない積層品を形成する方法であって、

(a) 部分含浸プレプレグを減圧バッグ専用圧力装置の真空容器内に密封するステップであって、前記部分含浸プレプレグが部分的に樹脂組成物を含浸させた繊維層を有するステップと、

(b) 真空中で前記部分含浸プレプレグを加熱して前記部分含浸プレプレグ内に存在する空気を除去するとともに、前記樹脂組成物を、(i) 前記繊維層に十分に浸入させ、(ii) 硬化させることによって前記空隙のない積層品を形成するステップと、
を有することを特徴とする方法。

【請求項52】

前記繊維層が複数の並列配向トウで形成され、各々のトウが複数の一方向強化繊維で形成されていることを特徴とする請求項51に記載の方法。

【請求項53】

前記複数の一方向強化繊維が、ガラス、石英、有機物、炭素および黒鉛からなるグループから選択されていることを特徴とする請求項52に記載の方法。

【請求項54】

前記樹脂組成物を前記繊維層の片面に部分的に含浸させることを特徴とする請求項51に記載の方法。

【請求項55】

前記樹脂組成物を前記繊維層の両面に部分的に含浸させることを特徴とする請求項51に記載の方法。

【請求項56】

前記樹脂組成物がフィルム、粉末または液体であることを特徴とする請求項51に記載の方法。

【請求項57】

前記樹脂組成物が、硬化温度で約100ポアズから約1200ポアズの粘度を

有することを特徴とする請求項56に記載の方法。

【請求項58】

第2の部分含浸プレブレグをステップ(a)の前記部分含浸プレブレグ上に配置するステップを有することを特徴とする請求項51に記載の方法。

【請求項59】

前記第2の部分含浸プレブレグが、樹脂組成物を部分的に含浸させた繊維層を有することを特徴とする請求項58に記載の方法。

【請求項60】

前記繊維層が複数の並列配向トウで形成され、各々のトウが複数の一方向強化繊維で形成されていることを特徴とする請求項59に記載の方法。

【請求項61】

前記複数の一方向強化繊維が、ガラス、石英、有機物、炭素および黒鉛からなるグループから選択されていることを特徴とする請求項60に記載の方法。

【請求項62】

ステップ(a)の前記部分含浸プレブレグと前記第2の部分含浸プレブレグとの間にコアを配置するステップを有することを特徴とする請求項61に記載の方法。

【請求項63】

前記コアがハニカムコアであることを特徴とする請求項62に記載の方法。

【請求項64】

前記樹脂組成物は室温では半固体樹脂であり、硬化温度では粘度が約100から1200ポアズの液体になっていることを特徴とする請求項51に記載の方法。

【請求項65】

前記加熱は約55℃から約75℃の温度で、前記樹脂を硬化させることを特徴とする請求項51に記載の方法。

【請求項66】

前記加熱は約65℃の温度で、前記樹脂を硬化させることを特徴とする請求項65に記載の方法。

【請求項67】

前記温度が14時間維持されることを特徴とする請求項66に記載の方法。

【請求項68】

前記温度が、13mmHg以下の絶対圧力のもとで室温から毎分1.7℃の昇温速度で上昇することを特徴とする請求項66に記載の方法。

【請求項69】

前記空隙のない積層品を、前記積層品を約175℃から約185℃の温度に加熱することによって後硬化させていることを特徴とする請求項51に記載の方法。

【請求項70】

前記空隙のない積層品は航空機または宇宙船の材料であることを特徴とする請求項51に記載の方法。

【請求項71】

樹脂組成物を部分的に含浸させた繊維層を有する部分含浸プレプレグを有する部分含浸プレプレグであって、

前記樹脂組成物は真空容器内で加熱すると前記繊維層に完全に浸入し、硬化して空隙のない積層品を形成することを特徴とする部分含浸プレプレグ。

【請求項72】

前記繊維層が複数の並列配向トウで形成され、各々のトウが複数の一方向強化繊維で形成されていることを特徴とする請求項71に記載の部分含浸プレプレグ。

【請求項73】

前記複数の一方向強化繊維が、ガラス、石英、有機物、炭素および黒鉛からなるグループから選択されていることを特徴とする請求項72に記載の部分含浸プレプレグ。

【請求項74】

前記樹脂組成物を前記繊維層の片面に部分的に含浸させることを特徴とする請求項71に記載の部分含浸プレプレグ。

【請求項75】

前記樹脂組成物を前記繊維層の両面に部分的に含浸させることを特徴とする請求項71に記載の部分含浸プレプレグ。

【請求項76】

前記樹脂組成物がフィルム、粉末または液体であることを特徴とする請求項71に記載の部分含浸プレプレグ。

【請求項77】

前記樹脂組成物が、硬化温度で約100ボアズから約1200ボアズの粘度を有していることを特徴とする請求項76に記載の部分含浸プレプレグ。

【請求項78】

前記樹脂組成物は室温では半固体樹脂であり、硬化温度では粘度が約100から1200ボアズの液体になっていることを特徴とする請求項71に記載の部分含浸プレプレグ。

【請求項79】

前記加熱は約55℃から約75℃の温度で、前記樹脂を硬化させることを特徴とする請求項71に記載の部分含浸プレプレグ。

【請求項80】

前記加熱は約65℃の温度で、前記樹脂を硬化させることを特徴とする請求項79に記載の部分含浸プレプレグ。

【請求項81】

前記空隙のない積層品を、前記積層品を約175℃から約185℃の温度に加熱することによって後硬化させることを特徴とする請求項71に記載の部分含浸プレプレグ。

【請求項82】

前記空隙のない積層品は航空機または宇宙船の材料であることを特徴とする請求項71に記載の部分含浸プレプレグ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

米国政府は、本発明における払い込み済の実施権、および限定された状況のなかで、米国空軍が認可した契約番号F 33615-95-2-5019の条件に規定された合理的な条件で他者に実施権を与えるよう特許所有者に要求する権利を有している。本出願は一部継続出願であり、1998年5月20日に出願された米国仮特許出願第60/086,142の恩典を請求するものである。

【0002】

発明の背景

(発明の分野)

本発明は、オートクレープ圧力または減圧バッグ専用圧力のもとで、低温で空隙のない積層品を製造する方法に関する。特に、本発明は、得られる積層品の空隙率のレベルが、減圧バッグ専用圧力技術によって今日までに達成されたそれよりも低い部分含浸プレプレグの使用法に関する。

【0003】

(関連する背景技術)

複合材料は、母材樹脂および強化繊維からなる。これらの材料は、高強度および低重量が重要である分野、例えば航空宇宙産業および航空機産業において典型的に使用されている。航空宇宙構造の用途に使用される多くの複合材は熱硬化性樹脂および炭素繊維材料を含む。一般に、これらの熱硬化性樹脂は、オートクレープを使用して、高温（例えば250から350°F）および高压（例えば85 p s i）のもとで硬化される。

【0004】

一般的な複合材料製造方法は、プレプレグと呼ばれるいくつかの未硬化樹脂含浸フィラメントのシートを適切な工具により積層して、それらのシートを合着させるために熱および圧力を加え、それらを金型の構造に成形し、続いて樹脂をゲル化させる。次いで、最後に、得られた成形積層品の構造を固定するために、さらなる熱処理によって樹脂を硬化させる。

【0005】

厚肉複合部品の製造において遭遇する大きな問題は、最終部品における空隙である。複合材料における空隙の発生については完全に把握されていないが、一部に、閉じこめられた空気が複合材料の製造に使用されるプレプレグから脱出できないという事実によるものと考えられる。Campbell等は、炭素繊維複合材における空隙の原因を調査した(Flake C. Campbell等、Journal of Advanced Materials、18～33、1995年7月)。複合積層品における空隙の形成および成長は、主として閉じこめられた揮発物によるものである。樹脂がまだ液体の状態にあるなかで、空隙圧力(すなわち、揮発性蒸気圧)が液状樹脂に対する実圧力(すなわち静水樹脂圧)を超える場合に、空隙の成長が潜在的に発生する。同様の条件で処理された複合部品であっても空隙レベルが著しく異なり、生産の停滞にいたることが判明した。空隙の形成により、複合材料の機械特性が著しく劣化し、多くの場合には、それらが使用される前に部品を除去するため多大な費用を要する。

【0006】

空隙のない積層品を製造しうる1つの方法は、オートクレーブを使用することである。オートクレーブは、積層されたプレプレグが容易に合着して補強合成材料を形成できるように、それらを高温および高压にさらすことが可能である。この装置には、加えられた圧力のレベルに応じて、樹脂塊内部の静水圧が気体または蒸気の泡を著しく縮小するか、またはそれらを完全に溶液に送り込む十分な圧力を樹脂に供給できるという魅力がある。樹脂のゲル化およびそれに続く硬化を通じてその圧力を維持すれば、空隙のない母材が得られる。

【0007】

しかしながら、オートクレーブは空隙のない補強複合部品を提供する可能性を考慮すれば魅力的であるが、にもかかわらず、必要とされる装置の投資費用が高いことを考慮すれば高価である。さらに、補強複合部品が大きいために当該方法では効率的に硬化できないときは、オートクレーブ処理は好ましくないとと思われる。その上、低い生産速度で補強複合部品を製造するときは、低費用の木製工具またはガラス転移点の低いポリマーの工具が一般的に使用される。しかし、これらの工具を使用するときは、比較的低温および低圧でしか複合部品を硬化するこ

とができない。したがって、これらの状況においてオートクレープを使用することは実用的ではない。

【0008】

オートクレープ処理に代わるより安価な代替手段は、積層されたプレプレグを工具の上に置き、次いで不透過性のメンブレンで覆う方法を使用することである。そのメンブレンで覆われた体積を排気し、その積層物を徐々に加熱する。周囲大気圧により、プレプレグを合着して成形積層品を形成するのに必要な力が与えられ、その昇温速度により、未硬化樹脂が最初に十分な流動性を有して、最大限の凝固を可能にし、最終的に高温で樹脂のゲル化および硬化を可能にする。

【0009】

減圧バッグを使用した加圧は、オートクレープを使用するよりもコスト効率がよいが、樹脂母材に空隙が生じるため、通常は得られる積層品の品質が劣る。積層内領域および積層間領域に空隙が取り込まれる。通常は、積層品の中央部は、積層品の端部に比べて非常に大きな影響を受ける。一般に、減圧成形繊維強化複合材料の最低空隙レベルは、約4から約6体積パーセントである。現在市販されている低温(150°F)減圧バッグ専用圧力硬化プレプレグの状況を調査した。現行の技術では、減圧バッグ専用圧力および150°Fの硬化処理によって空隙のない積層品を形成することができないという結論に達した(Chris Ridgard, Int'l SAMPLE Symp., 147-161, 1997)。

【0010】

ブリード硬化処理とネット硬化処理の両方を利用して、空隙のない積層品の製造を試みた。ブリード硬化では、いくつかの熱硬化性樹脂をプレプレグから流出させて、捕捉されている空気や揮発物を排出する(Flake C. Campbell, Journal of Advanced Materials, 18-33, 1995年7月)。この方法は、硬化後に空隙の少ない積層品を製造することが可能であるが、樹脂含有率を制御しにくい。したがって、最終複合材料は、信頼性があり一貫した部品を形成するものではない。この方法では、樹脂のオーバブリード量(over-bleeding)に依存する空隙を有する薄い積層品が形成

される。

【0011】

ネット樹脂硬化処理は、非ブリード法であり、反対のアプローチがとられる。すべての樹脂が硬化部品に残存し、硬化部品の樹脂含有率、寸法および重量に対する優れた制御を提供する。しかしながら、空隙のない積層品を製造するためには、オートクレープ硬化を用いて、閉じこめられた空気および揮発物を硬化に先立ちプレブラグから追い出すのに十分な圧力を加えることが必要である。

【0012】

空隙率を最小限に抑えた、または実質的にゼロの積層品を製造するために、追加的なアプローチが開発された。WO 98/38031は、あらかじめ未硬化樹脂を含浸させた第1および第2の繊維材料を交互に金型上に敷くことを含む複合材成型方法を開示し、第1の層の樹脂含有率は第2の層の樹脂含有率と異なり、それらの層を脱気された不透過性メンブレンのなかに封じ、熱を加えて樹脂を部分的に硬化させて材料を固める。部分的に硬化した材料を、金型で支えることなく、金型から取り出し、最終的に高温で硬化させることができる。当該方法は、空隙率の低い所望の材料を作ることができるが、当該方法で製造された積層品にはいくつかの欠点がある。当該方法は、平均的な粘度または比較的低粘度の樹脂による樹脂含有率の高い第1のプレブレグ層、および比較的高粘度の樹脂で作られた樹脂含有率の低い第2のプレブレグ層を使用する。結果として、異なる特性を有する2つのプレブレグ層の使用により、異なるタックを有するプレブラグができる。これによって、プレブレグの取扱いが複雑化し、所望の特性を有する積層体を提供するためには、使用するプレブレグを厳密に記録することが必要になる。それに加えて、樹脂の粘度は保管中および/または輸送中に変化するため、樹脂の粘度が異なるプレブレグを使用することにより、複雑さが増す。それゆえに、樹脂が所望の粘度特性を維持するためには、使用する各樹脂について異なる条件を制御しなければならないことにより、費用および労力が増えることになりうる。

【0013】

空隙のない補強複合材料を作製する上でのそれら問題点を鑑み、減圧および低

温の条件下で空隙のない複合材料をむらなく製造することを可能にする方法を開発することが望まれてきた。当該方法は、繊維補強樹脂複合材のための硬化部品の樹脂含有率、寸法および重量を制御する方法を提供するものである。当該方法は、積層品の品質を効果的に制御し、高価な自動硬化装置を必要としないため、費用が著しく節約されることにもなる。さらに、当該方法は、所望の機械特性および低重量を有する、航空宇宙産業および航空機産業における試作および仕上げに向けた空隙のない積層品を作製するための安定した方法を提供することになる。

【0014】

(発明の概要)

本発明は、得られる積層品の空隙率のレベルを2%未満にし、さらには皆無にしようとする積層品の形成方法に関する。

【0015】

本発明は、樹脂組成物を部分的に含浸させた繊維層を含む部分含浸プレプレグであって、前記樹脂組成物は真空容器内で加熱すると前記繊維層に完全に浸入し、硬化して空隙のない積層品を形成する部分含浸プレプレグに関する。

【0016】

本発明は、空隙のない積層品を形成する方法であって、

(a) 部分含浸プレプレグを真空容器内に密封するステップであって、前記部分含浸プレプレグが部分的に樹脂組成物を含浸させた繊維層を有するステップと、

(b) 真空中で前記部分含浸プレプレグを加熱して前記部分含浸プレプレグ内に存在する空気を除去するとともに、前記樹脂組成物を、(i) 前記繊維層に十分に浸入させ、(ii) 硬化させることによって前記空隙のない積層品を形成するステップとを有する方法に関する。

【0017】

その方法は、第2の部分含浸プレプレグをステップ(a)の前記部分含浸プレプレグ上に設置するステップを有することができる。部分含浸プレプレグを加熱する前に真空容器を脱気すること、または容器を脱気しながら同時にプレプレグを加

熱することは、本発明の範囲内である。

【0018】

好ましい実施形態では、樹脂組成物は室温では半固体であり、硬化温度では粘度が約100から約1200ポアズの液体になる。

【0019】

本発明は、

(a) トリス (ヒドロキシフェニル) メタンベースのエポキシ半固体樹脂約70から約90重量パーセントと、

(b) テトラグリシジルメチレンジアニリン液状樹脂約10から約30重量パーセントとを有する樹脂組成物をも提供する。

【0020】

本発明は、

(a) グリシジリエーテルのフェノールノボラック樹脂約45から約65重量パーセントと、

(b) ビスフェノールAエポキシ半固体樹脂約5から約20重量パーセントと、

(c) ビスフェノールAエポキシ液状樹脂約10から約30重量パーセントとを有する樹脂組成物をさらに提供する。

【0021】

本発明は、

(a) グリシジリエーテルのクレゾールノボラック樹脂約20から約30重量パーセントと、

(b) テトラグリシジルメチレンジアニリン樹脂約35から約45重量パーセントと、

(c) ビスフェノールAエポキシ液状樹脂約14から約26重量パーセントと、

(d) ビスフェノールAエポキシ固体樹脂約0から約8重量パーセントとを有する樹脂組成物をも提供する。

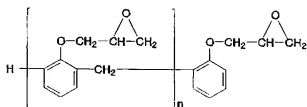
【0022】

本発明の1つの好ましい樹脂組成物は、

(a) 約20から約30重量パーセントで下式のnは2、8の

【0023】

【化32】

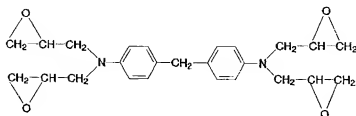


と、

(b) 約35から約45重量パーセントの

【0024】

【化33】

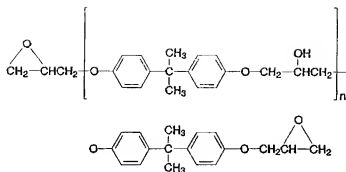


と、

(c) 約14から約26重量パーセントで下式のnは2、5の

【0025】

【化34】

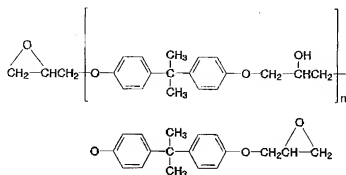


と、

(d) 約0から約8重量パーセントで下式のnは30、5の

【0026】

【化35】



とを有する。

【0027】

本発明は、空隙のない積層品を形成する方法であって、

(a) 部分含浸プレブレグを真空中容器内に密封するステップであって、前記部分含浸プレブレグは樹脂組成物を部分的に含浸させた繊維層を有し、前記樹脂組成物はグリシジルエーテルのクレゾールノボラック樹脂を有するステップと、

(b) 真空中で前記部分含浸プレブレグを加熱して前記部分含浸プレブレグ内に存在する空気を除去するとともに、前記樹脂組成物を、(i) 前記繊維層に十分に浸入させ、(ii) 硬化させることによって前記空隙のない積層品を形成す

るステップとを有する方法をも提供する。

【0028】

あるいは、空隙のない積層品を形成する方法は、グリシジルエーテルのクレゾールノボラック樹脂を有する樹脂組成物の代わりに上述した他の樹脂組成物のいずれかを用いて構成することが可能である。

【0029】

本発明の方法によって作製される空隙のない積層品を使用して、高強度および低重量が重要である分野、例えば航空機産業に使用される補強複合材料を形成することができる。

【0030】

この発明の前述の目的、および付随する利点の多くは、ツール表面上に、部分含浸プレプレグを備える、減圧バッグ専用圧力による、多成分の積み上げの横断面図を示した添付の図面と共に、以下の詳細な説明を参照することによって、より良く理解されるにつれて、いっそう容易に理解されるであろう。

【0031】

(発明の詳細な説明)

本明細書では、用語「積層体」は、硬化繊維強化樹脂の複合材料と定義する。

【0032】

本明細書では、用語「繊維層」と「織物層」は、区別なく使用する。

【0033】

本明細書では、語句「織物かさ密度」は、質量で除した含浸されていない織物が占める、体積を意味する。

【0034】

本明細書では、用語「空隙のない積層体」は、空隙レベルが約2%未満、より好ましくは約1%未満である積層体と定義する。空隙は、超音波検査（パルスエコー反射板Cスキャン）、および積層体横断面の顕微鏡写真などの、当業者に良く知られた標準検査技法を用いて測定する。

【0035】

本明細書では、語句「部分含浸された」は、加熱および/または圧力などを適

用することによって、繊維層などの適切な基質の間隙中に、樹脂フィルム、粉末および／または液体を導入して、基質の間隙中に部分的な樹脂マトリックスを形成することをいう。通常、生成する部分含浸プレプレグは、樹脂と基質の合計重量をベースとして、約25重量%から約50重量%の樹脂ローディングを含んでいる。

【0036】

部分含浸プレプレグは、連続工程中に、加熱および加圧をすることによって、樹脂組成物で織物層を部分的に含浸することによって製造する。樹脂組成物は、約140°Fから約160°Fに樹脂組成物を加熱することによって、まず、必要とされる厚みを有するフィルムに形成されるのが好ましい。次に、ロールコーター、またはプレート上にブレードの付いたコーターを使用して、はく離紙上に熱い樹脂をコーティングする。こうして一重連続フィルムの形状となった樹脂を、織物層上に置く。この樹脂を140°Fから約200°Fで、繊維にホットプレスする。プレプレグの中心に、十分な乾燥繊維が存在するように含浸を制御する。一方、この樹脂はまた、粉末の形状で織物層に適用することもでき、(アイロン掛けなどの)加熱および加圧下で、織物層に部分含浸される。

【0037】

織物に樹脂を部分的に含浸する多くの従来の方法は、一般の当業者に知られており、例えば、樹脂フィルムの場合では、ラミネート加工などがある。粉末樹脂の場合には、CT、New Haven、Electrostatic Technology社のPherostatic (商標)コーティング工程を使用することができる。これは、基質がPherostatic (商標)コーティング機を通過する際に、荷電した粉末粒子が、基質に引き寄せられ、その結果、乾燥粉末の均一なコーティングがもたらされる静電工程である。基質は、コーティング機の直ぐ上部の熱源近くで処理されるが、ここで粉末は溶融し、基質上に均一なフィルムを形成する。

【0038】

部分含浸プレプレグを製造するのに、液状樹脂もまた使用することができる。液状樹脂を例えば、織物層上に注ぎ、冷却してフィルムを形成し、その後、圧力

下で加熱して、織物層中にフィルムを部分的に含浸することができる。一般に、織物層の一面を、樹脂組成物で部分含浸する。部分含浸プレブレグを調製する場合には、織物層の上面および下面の双方が部分的に含浸されるのが好ましい。

【0039】

部分含浸プレブレグは、積層体を真空にした時に、プレブレグ中の、閉じ込められた空気および／または他の揮発性物を除去することのできる、排出路を提供する乾燥繊維を、プレブレグの中心に有している。部分含浸プレブレグはまた、厚い積層体プレブレグ（「TLP」）とも呼ばれる。発明に従って、部分含浸プレブレグで、または多数の部分含浸プレブレグとともに積み重ねることによって、積み上げを作成する。多量の部分含浸プレブレグ中の、さまざまな層の配向は、生成される構造物の所望の方向強度に基づく。部分含浸プレブレグまたは部分含浸プレブレグのスタックを任意に、交差に重ねた方向に縫い合わせる。

【0040】

部分含浸プレブレグまたは部分含浸プレブレグのスタックの硬化は、低温で真空バッグ法によって行うことができる。このような硬化の方法は、一般の当業者に良く知られている。

【0041】

好ましい実施形態では、米国特許第4,622,091号に例示されたように、部分含浸プレブレグまたは部分含浸プレブレグのスタックを、ブリーザーテープなどのコンジットが通過する樹脂含量制御容器で密封する。次に、樹脂含量制御容器を真空容器に密封する。空気および他の気体は、この容器を介して除去される。その後、この複合物を加熱する。樹脂が、部分含浸プレブレグに浸入するにつれ、部分含浸プレブレグ中に残存する空気および他の気体が、部分含浸プレブレグ、およびブリーザーテープを形成する繊維によって造られたコンジットを経由して除去される。

【0042】

部分含浸プレブレグは、ツール上に置かれ、これが真空容器の一部を形成することができるのが好ましい。ツールは、部分含浸プレブレグから、はく離フィルムによって引き離すことができるが、これが次に、樹脂含量制御容器の一部を形

成する。このツールは、繊維強化樹脂複合物の隣接表面が形成されるにつれて、これを成形する。

【0043】

この発明の別の側面によれば、第2のツールを、繊維強化複合構造の相対する表面が形成されるにつれて、これを成形するのに使用した第1のツールに対し、部分含浸プレプレグの別の側に設置することができる。第2のツールは、はく離層によって上部樹脂層から引き離すことができる。

【0044】

この発明の別の側面によれば、木材、気泡、ハニカムなどから形成された中心芯を、部分含浸プレプレグ層の間に設置することができる。一方、または、さらに、二重層を、部分含浸プレプレグの一面に設置して、伸長された強化領域を作成することができる。このような実施形態は、米国特許第4,622,091号に例示されている。

【0045】

本発明の空隙のない積層体は、積み上げられた部分含浸プレプレグを、ツール上に設置した後、不浸透膜、例えば減圧バッグ専用圧力によって密封する工程を使用して調製されるのが好ましい。この膜によって密封された体積を真空排気し、アセンブリをゆっくりと加熱する。周囲大気圧により、プレプレグが合体して成形積層体を形成するのに必要な力が提供され、温度上昇率により、確実に、不硬化樹脂が十分に移動して最大に焼固され、最終的には、より高温で樹脂のゲル化および硬化がなされる。

【0046】

一方、本発明の空隙のない積層体を製造する別の方法は、オートクレープ圧を利用することである。オートクレープは、積み上げられた部分含浸プレプレグが、容易に合体して強化複合材料を形成できるように、これらを高温および高圧にさらすことができる。

【0047】

強化織物層はそれぞれ、多数の強化連続繊維および／または支持連続繊維から形成される。繊維は、一方向、織り合わせ織物、メリヤス織物、渦巻きマット、

フェルトマット、巻きつき、組み込みなどの、いずれの従来の形状であることもできる。繊維強化材料は、ガラス、石英、K E V L A R（登録商標）ポリアミドなどの有機物、炭素、黒鉛などであることができる。

【0048】

一方向のテープが使用される場合には、各層は、多数の並列配向トウから形成される。トウは、多数の一方向強化合成繊維の、目の粗い、基本的にはよじれないストランドである。各トウは、例えば1,000、3,000、6,000、12,000、24,000、48,000、56,000、または125,000の繊維などを有することができる。トウは、クロスストウ編みによって、または熱可塑性樹脂などの少量の樹脂によって、所定の場所にゆるく保持されることができる。トウはまた、横糸を挿入したメリヤス編みによって結合することもできる。

【0049】

層の配向は、生成される繊維強化樹脂複合物の、所望する方向強度に基づく。慣例的には、数層は、あらかじめ決められた方向と平行に置かれるが、これは通常、生成するモノリス構造にかかると思われる主力の方向である。トウがこの方向に置かれる層は、0°層と一般に呼ばれる。他の層は、0°層に角度をもって置かれる。普通、数層のトウの軸は、0°層のトウ方向と直角に置かれる。こうした層は、90°層と一般に呼ばれる。

【0050】

トウが、0°層のトウの方向に対して、多少の他の角度で置かれている層は、+層および-層と呼ばれる。最も一般的には、こうした層のトウは、0°層のトウ方向に対して+45°および-45°の角度を形成する。0°層、90°層、+層、および-層の数、および、これらがどのように差し込まれるかは、勿論、生成するモノリス構造に左右される。繊維強化樹脂複合物の層の数、および配向を測定する設計技法は、このような複合物の製造に精通した者に知られており、このような設計技法は、当業者に良く知られているので、ここでは記載しない。

【0051】

本発明を、例を挙げて、添付の図面を参照してここで説明する。積み上げを、

ツール表面2上の、繊維ガラス強化されたTEFLON（登録商標）ポリテトラフルオロエチレン4上に置かれた、部分含浸ブレブレグまたは部分含浸ブレブレグのスタック6から形成する。次に、部分含浸ブレブレグまたは部分含浸ブレブレグのスタック6を、フィルム16およびガラス布18で覆う。その後、部分含浸ブレブレグまたは部分含浸ブレブレグのスタック6を、1層または複数層のブリーザーテープ20などの、真空排気コンジットと接触するように配置する。上面および下面に接した樹脂フィルムの端が、真空下で接合するのを防止するために、ゴムダム10および繊維ガラステープ14を、部分含浸ブレブレグまたは部分含浸ブレブレグのスタック6の端に配置する。組み立て全体を、システムを封着する端で、粘着テープ12によって、真空容器22中に密封する。次いで、真空容器内の空気および他の気体を、バルブ24を開けて真空排気して、真空をつくる。ひとたび真空容器中で真空がつくられたら、空気および他の気体を真空排気し、真空容器の内容を加熱する。加熱をする間、部分含浸された樹脂は、強化繊維層および／または支持繊維層の領域内に浸み込み、たとえあるとしてもわずかな多孔度を有する、繊維強化樹脂複合物を作成する。

【0052】

好ましい実施形態では、部分含浸ブレブレグまたは部分含浸ブレブレグのスタックを、樹脂含量制御容器の中に密封し、樹脂含量制御容器を真空排気する。この技法は、積み上げからの樹脂のブリードを防止する。積み上げ樹脂の不測のブリードは、樹脂含量ひいては樹脂強度の予測のつかない、繊維強化樹脂複合物が生成される結果を招く。このような複合物は、宇宙船、航空機などの多くの状況では、不満足なものである。

【0053】

真空容器内に樹脂含量制御容器を配置すると、一重バッグ配列では満たすことのできない、多くの利点を有する二重バッグ配列が作成される。二重バッグ配列を用いる第一の理由は、高温（約250°F）加工に使用される、従来のはく離フィルム（例えば、TEFLON（登録商標）ポリテトラフルオロエチレン）が、軟質で、それゆえ鋭利な物質と接触すると引き裂かれるため、低品質の真空バッグを作ることである。第二の理由は、二重バッグ配列は、多くの地点で、樹脂

含量制御容器に通気孔を開ける経路を提供するためである。こうして、空気および揮発性物のための多くの排出路が提供される。樹脂の流動により数路が切断されても、他が残る。第三の理由は、二重バッグ配列は、樹脂が真空ライン中に流れ込むのを防止するために、多量のブリーザーテープを使用する必要性を回避する方法で、積み上げの周囲に樹脂含量制御容器がぴったり適合するようにするためである。

【0054】

本発明は、ある特定なタイプの樹脂に限定するものではない。むしろ、含浸および硬化の間に、わずかな粘着性を有し、織物層全体に十分に流動する樹脂組成物が、使用できる。わずかな粘着性を有する樹脂は、加圧すると接触物に付着するが、容易に離れる。非粘着性樹脂は、加圧をしても貼り付かないが、一方、粘着性樹脂は、接触物に付着し、容易には離れない。

【0055】

好ましい樹脂は、貯蔵に安定である。樹脂は、約55℃から約75℃で、約100ポアズから約1200ポアズの最小粘度を示すのが好ましい。本発明の樹脂は、約55℃から約75℃で、約100ポアズから約400ポアズの最小粘度を有するのがより好ましい。本発明の樹脂は、約60℃から約70℃で、約100ポアズから約200ポアズの最小粘度を有するのが最も好ましい。

【0056】

本発明の樹脂組成物は、ある一定のさらなるレオロジー特性を有するのが好ましい。好ましい実施形態の一つでは、この樹脂組成物は、室温、例えば20～22℃で、わずかな粘着性を有する半固体である。周囲温度では、樹脂組成物の粘度は、真空中で全揮発性物が除去される前に、プレプレグ中で流動して気体の経路を遮断することができないような粘度である。さらに、樹脂組成物が高い粘着性を示す場合には、プレプレグは、揮発性物および空気を閉じ込めることができる。一般に約55℃から約75℃（もっと高い硬化温度および低い硬化温度を使用することができる）の、高い硬化温度では、樹脂は、プレプレグの繊維を完全に浸潤するために、液化され、約100ポアズから1200ポアズの範囲の粘度を有する必要がある。

【0057】

使用に適切な樹脂タイプには、限定するものではないが、熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂などがある。熱硬化性樹脂には、限定するものではないが、エポキシ樹脂、ビスマライミド（BMI）、フェノール類、シアン酸エステル類、ポリエステル類、ポリイミド類などがある。いずれにしても、使用される樹脂は、本発明の特定用途の真空／温度／圧力条件下で、沸騰したり発泡する共沸空気および不純物が、実質的に含まれていないのが好ましい。このような樹脂の混合物もまた、使用することができる。所望の均衡のとれた粘着性、粘度および安定性を備える樹脂組成物を提供するためには、樹脂混合物が好ましい。樹脂の所望の性質と適合する、従来の樹脂添加物もまた、使用することができる。

【0058】

一般に、エポキシ樹脂およびBMI樹脂を使用するのが好ましい。特に好ましいエポキシ樹脂は、約65℃で、約100ポアズから約1200ポアズの最小粘度を有する。特に好ましいBMI樹脂は、約65℃で、約100ポアズから約400ポアズの最小粘度を有する。

【0059】

好ましいレオロジー特性、例えば、室温では、わずかな粘着性を有する半固体状態で、約55℃～75℃の硬化温度では、低粘度の液体であるエポキシ樹脂は、市販されている。このような特性を有する、エポキシクレゾールノボラック樹脂が好ましい。例えば、表1に、ECN9511の100部樹脂（「phr」）当たりの樹脂製剤の割合を示すが、ECN9511は、NY、HawthorneのCiba-Geigyから市販されている、エポキシクレゾールノボラック樹脂であり、プレプレグを部分的に含浸するために使用する。ECN9511は、室温で半固体樹脂である。Curimid-CNは、イミダゾール触媒であり、MA、Newbury Portの、Poly Organixから市販されている。この樹脂製剤を使用して、空隙のない積層体を、低圧および低温で調製することができる。

【0060】

【表1】

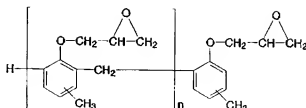
化学名	pHr
ECN 9511	100
Curimid-CN	2

【0061】

ECN9511は、下記の式を有し、下式で、nは、1、7である。

【0062】

【化36】



【0063】

本発明で使用する所望のレオロジー特性を有する樹脂組成物を調製するために、半固体樹脂と液状樹脂の組合せもまた使用することができる。例えば、本発明は、

(a) トリス(ヒドロキシフェニル)メタンをベースとしたエポキシ半固体樹脂、約70から約90重量パーセントと、

(b) テトラグリシジルメチレンジアニリン液状樹脂約10から約30重量パーセントと

を有する樹脂組成物を使用する。

【0064】

所望のレオロジー特性を有する樹脂組成物を形成するために、液状樹脂と共に半固体樹脂を使用する、典型的な製剤を表2に示す。TACTIX742は、M I、Midlandの、Dow Chemical社から市販されている、半固

体のトリス（ヒドロキシフェニル）メタンをベースとするエポキシ樹脂であり、MY9612は、NY、HawthorneのCiba-Geigyから市販されている、液体のテトラグリシジルメチレンジアニリン樹脂である。

【0065】

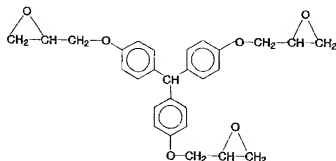
【表2】

化学名	phr
TACTIX 742	80
MY9612	20
Curimid-CN	2

TACTIX 742は、下記の式を有し、

【0066】

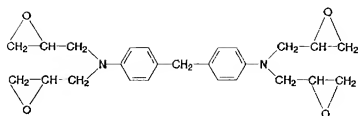
【化37】



MY9612は、下記の化学式を有する。

【0067】

【化38】



【0068】

所望のレオロジー特性を有する樹脂組成物を形成するために、固体樹脂、半固体樹脂、および液状樹脂の組合せもまた、使用することができる。このような樹脂組成物の好ましい実施形態は、

(a) フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル約45から約65重量パーセントと、

(b) ビスフェノールAエポキシ半固体樹脂約5から約20重量パーセントと、

(c) ビスフェノールAエポキシ液状樹脂約10から約30重量パーセントとを有する。

【0069】

固体樹脂、半固体樹脂、および液状樹脂それぞれの、適切な混合物の典型例を、表3に示す。

【0070】

【表3】

化学名	phr
DEN 438	58.2
DER 331	13.8
DER 661	22.9
Curimid-CN	2

【0071】

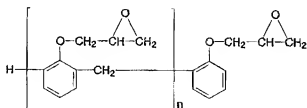
フェノールノボラック固体樹脂のグリシジルエーテルであるDEN438、ビスフェノールAエポキシ半固体樹脂であるDER331、およびビスフェノールAエポキシ液状樹脂であるDER661はすべて、MI、MidlandのDow Chemical社から市販されている。

【0072】

DEN438は、下記の式を有し、下式で、nは、2、6である。

【0073】

【化39】

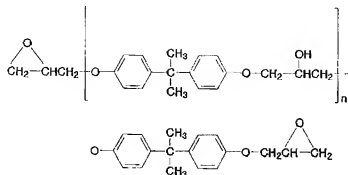


【0074】

DER331は、下記の式を有し、下式で、nは、0、1である。

【0075】

【化40】

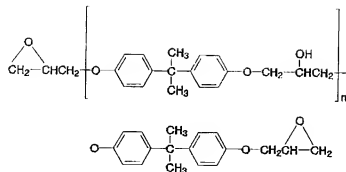


【0076】

DER661は、下記の式を有し、下式で、nは、2、5である。

【0077】

【化41】



【0078】

所望のレオロジー特性を有する樹脂組成物を形成するために、固体樹脂と液状樹脂の組合せもまた使用することができる。このような樹脂組成物の好ましい実施形態は、

(a) クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル約20から約30重量パーセントと、

(b) テトラグリシジルメチレンジアニリン樹脂約35から約45重量パーセントと、

(c) ビスフェノールAエポキシ液状樹脂約14から約26重量パーセントと、

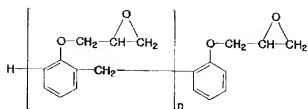
(d) ビスフェノールAエポキシ固体樹脂約0から約8重量パーセントとを有する。

【0079】

クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテルの好ましい例は、DEN439であり、下記の式を有し、下式で、nは、2、8である。

【0080】

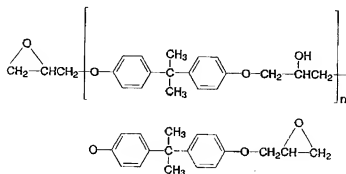
【化42】



テトラグリシジルメチレンジアニリン樹脂の好ましい例は、MY9612である。
 。ビスフェノールAエポキシ液状樹脂の好ましい例は、DER661である。ビスフェノールAエポキシ固体樹脂の好ましい例は、DER669であり、下記の式を有し、下式で、 n は、30、5である。

【0081】

【化43】

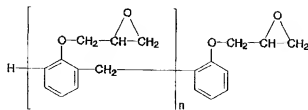


【0082】

好ましい実施形態では、樹脂組成物は、
 (a) 約25重量パーセントで下式の n は、2、8の

【0083】

【化44】

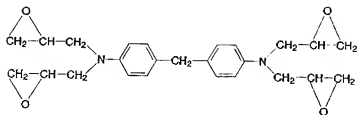


と、

(b) 約40重量パーセントの下式の

【0084】

【化45】

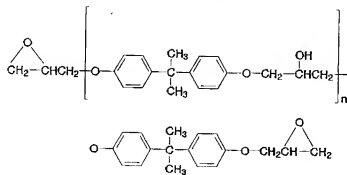


と、

(c) 約18重量パーセントで下式のnは、2.5の

【0085】

【化46】

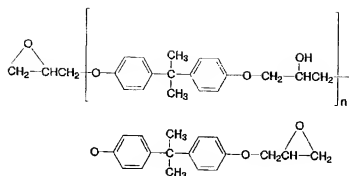


と、

(d) 約8重量パーセントで下式のnは、30.5の

【0086】

【化47】



と、を有する。

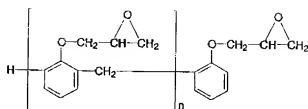
【0087】

別の好ましい実施形態では、樹脂組成物は、

(a) 約24重量パーセントで、下式のnは2.8の

【0088】

【化48】

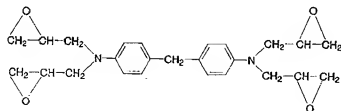


と、

(b) 約40重量パーセントの

【0089】

【化49】

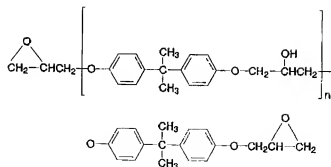


と、

(c) 約22重量パーセントで、下式のnは2.5の

【0090】

【化50】

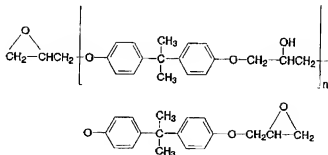


と、

(d) 約4重量パーセントで、下式のnは30.5の

【0091】

【化51】



と、を有する。

【0092】

樹脂組成物中の各樹脂の量は、本発明の目的物を実現するために、広範な量に変化させることができる。一般に、約100から1200ポアズの粘度を有する、室温で半固体、硬化温度で液体である樹脂組成物を提供するために、十分な量の樹脂を使用する。

【0093】

部分含浸プレプレグ中で、適切な樹脂ローディングを決定するためには、繊維のかさ密度を考慮に入れなければならないことを理解されよう。繊維のかさ密度が高いほど、より低い樹脂ローディングを要する。従って、多数の繊維では、部分含浸プレプレグ中の樹脂の量は、部分含浸プレプレグの総量をベースとして、約50重量パーセントまでが好ましく、25重量パーセントから約40重量パーセントがより好ましく、約30重量パーセントから35重量パーセントが最も好ましい。通常、部分含浸プレプレグの総量をベースとして、樹脂ローディングが25重量パーセント未満であると、生成する積層体の空隙含量が増加し、この発明の目的物を実現することができない。積層体が基本的に空隙がないことが必須でない場合には、約25重量パーセント未満の、より低い樹脂ローディングを使用することができる。高いかさ密度の繊維を使用するか、複合材料の空隙レベルが、例えば2%をはるかに超えることが可能である場合には、樹脂ローディングは、実質上25重量パーセント未満であることができる。

【0094】

樹脂が、プレプレグ全体に均一に分配される場合には、いくつかの不都合が生じる。第一に、閉じ込められた空気は、複合材料を製造するのに使用したプレプレグから逃げられない。空気が閉じ込められた結果、複合材料は、望ましくない空隙を有することになる。空隙が形成されると、複合材料の力学的性質を非常に損ない、多くの場合、部品が使用できるようになる前に、部品を排除するために、莫大な修理費を要する。第二に、樹脂がプレプレグ全体に分配される場合には、プレプレグ内の樹脂は、粘着性を一切もたらさず、これにより、製品に問題が生じる可能性がある。樹脂が全体に分配されたプレプレグの不都合は、本発明の部分含浸プレプレグによって対処される。部分含浸プレプレグは、閉じ込められた空気をプレプレグから排出するのを促進する経路を提供し、その結果、基本的に空隙のない複合材料が形成される。さらに、部分含浸プレプレグは、プレプレグの表面上に、より多くの樹脂が分配するようにさせ、粘着性の低い樹脂の粘着性を向上させる。樹脂の粘着性は、積み上げの目的にとって非常に重要である。例えば、型が垂直面である場合には、プレプレグは、その表面に付着して、重力による落下に抵抗できなければならない。さらに、部分含浸プレプレグ

は、多くの場合、例えば型に一致することができるようにするなど、プレプレグのドレープを改善する。改善されたドレープは、前駆形状が容易に積み上げられるのを促進する。

【0095】

本発明で使用するのに適切な硬化剤は、当業者に良く知られており、使用する樹脂組成物に左右されるものである。例えば、エポキシ樹脂の場合には、使用に適する硬化剤には、限定するものではないが、シアノグアニジン約2 phrから約8 phr、芳香族ジアミン約15 phrから約45 phr、アミン約1 phrから約30 phr、イミダゾール約1 phrから約5 phr、置換された尿素、約2 phrから約10 phr、第三級アミン約1 phrから約10 phr、酸無水物約30 phrから約135 phr、BF₃・MEA（三フッ化ホウ素メチルエチルアミン）などのルイス酸約1 phrから約5 phr、ヒドラジド約10 phrから約40 phr、および、前述の硬化剤の組合せなどがある。BMI類は一般に、約0.05 phrから約2 phrのTPP（トリフェニルホスフィン）、またはイミダゾール硬化剤で触媒される。

【0096】

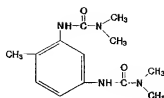
好ましい硬化剤には、例えば、樹脂組成物（シアノグアニジン、またはジシアノジアミドとしても知られる、ジシアンジアミド）をベースとして、約3から約5重量パーセントのH₂NC(=NH)NHCNなどがあり、CA、Los AngelesのPacific Anchor Chemical社から市販されている。

【0097】

別の好ましい硬化剤は、約1.5から約2.5重量パーセントのトルエンビスジメチル尿素であり、MD、Havre de GraceのCytac Fiberiteから、CA150として市販されており、下記のような構造である。

【0098】

【化52】

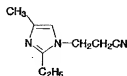


【0099】

さらに好ましい硬化剤は、下記の約0.2から約0.5重量パーセントの1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾールであり、MA、Newbury PortのPoly Organixから市販されている。

【0100】

【化53】



【0101】

前述の説明から容易に理解されるように、本発明は、空隙のない繊維強化樹脂の複合物（「空隙のない積層体」）を作成するための新しい、改善された方法を使用するものである。この方法は、積み上げを作成するために、樹脂で部分含浸プレプレグを使用するので、予め含浸された繊維層を使用する、従来技術の積み上げに関連した難点が、回避される。より具体的には、硬化温度で部分含浸プレプレグ中で使用される樹脂は、液体の形状であり、100ポアズから1200ポアズの範囲の粘度を有するので、プレプレグの繊維を完全に浸潤する。さらに、樹脂が層内に浸入するにつれ、部分含浸プレプレグから、空気および気体が排気されるので、多孔性の最終製品が回避される。

【0102】

本発明樹脂の粘度を、樹脂がニュートン特性を有すると仮定して、65℃～75℃で1ミリメートルの間隙を有する平行板を使用して、レオメトリクスレオメータ（RDS-2）で測定した。

【0103】

この発明は、下記の実施例から、より良く理解されるであろう。しかし、論述された特定の方法および結果は、この発明の単に例示的なものであり、この発明を限定するものではないことを、当業者なら容易に理解されるであろう。

【0104】

（実施例1）

変性エポキシ樹脂の調製

下記の手順に従って、部分含浸するブレブレグ用の、変性エポキシ樹脂を調製した。樹脂組成物を調製するために使用した各成分の量を、表4に記載する。樹脂組成物Aを、一方向のテープブレブレグを部分的に含浸するために上手に使用し、樹脂組成物Bを、布ブレブレグを部分的に含浸するために上手に使用した。

【0105】

【表4】

化学名	樹脂組成A (phr)	樹脂組成B (phr)
DEN 439	24.92	24.92
MY9612	41.54	41.54
DER 661	18.69	22.85
DER 669	8.31	4.15
DICY	4.15	4.15
CA 150	2.08	2.08
Curimid-CN	0.31	0.31

【0106】

樹脂組成物の成分は、すべて市販されており、エポキシ樹脂DEN439（フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル）、DER661（ビスフェノールAエポキシ液状樹脂）、およびDER669（ビスフェノールAエポキシ固体樹脂）は、MI、MidlandのDow Chemical社から、MY9612は、NY、HawthorneのCiba-Geigyから、尿素触媒CA150は、MD、Havre de GraceのCytec Fiberteから、イミダゾール触媒Curimid-CNは、MA、Newbury PortのPoly Organixから、DICY（ジシアンジアミド）は、CA、Los AngelesのAnchor Chemical Corporationから市販されている。

【0107】

製剤AおよびBを有する樹脂を調製するための一般的な手順

混合ブレード、および温度計を備えた混合機（MYERS Engineering, Inc.、Bell, CA）を、270°Fに加熱した。MY9612を、混合機に加えた。ひとたびMY9612の温度が250°Fに到達したら、混合ブレードを回転させ、DER669を加えた。生成混合物を、250+20°Fで1時間攪拌して、固体のDER669をすべて溶解させた。次に、250°Fで、DER661を混合物へ加えた。この混合物を約30分間攪拌して、DER661を溶解させた。次に、250°Fで、DEN439を加え、10分間混合した。混合物の温度を180°Fまで低下させた。次にDICYを加え、10分間混合した。こうして樹脂組成物は、ブレブレグを部分的に含浸するのに使用する用意が整った。

【0108】

（実施例2）

横61センチメートル、縦61センチメートルの寸法の、2つの一方向に部分含浸ブレブレグを、繊維強化テフロン（登録商標）フィルム上に積み上げた。このフィルムを、減圧バッグ専用圧力装置中のツール表面上に置いた。各ブレブレグは、実施例1の変性エポキシ樹脂（樹脂組成物A）で部分含浸された、G30～500炭素繊維（日本のTohoより入手）を含んだ。各ブレブレグは、面積

繊維重量が 145 g/m^2 で、樹脂含量が36重量パーセントであった。各プレブregの上面、および下面を含浸した。

【0109】

積み上げられたプレブregを、室温で10分間、1/2インチの絶対圧力下で、かさを減らした。ゴムダム、および繊維ガラステープを使用して、端領域の周辺でプレブregがはさみとられるのを回避した。真空の解除に続き、別の2つのプレブregを、1組のかさを減らしたプレブreg上に積み上げ、かさを減らす工程を繰り返した。プレブregを積み上げるこの工程を、40のプレブregが、 $[0, 90]_{1.0s}$ の配置を有して積み上げられるまで繰り返した。プレブregが、最も枝分かれの少ない配向であるので、この積み上げ配置は、空隙のない積層体の製造には、不向きであると考えられる。

【0110】

積み上げられたプレブregの、かさを減らすことが完了したらすぐに、FEPフィルム、ガラス布、およびポリエステルブリーザーを、真空容器中の、多量のプレブregの頂部上方に配置した。次に、完全な減圧バッグ専用圧力装置を、空気循環炉に入れ、 13 mmHg 以下の絶対圧力下で、1分間に 1.7°C の昇温速度で、温度を室温から 65°C に上昇させた。プレブregから気体を出し、合体し、ゲル化させるために、温度を 65°C に14時間維持した。その後、真空を除去する前に、1分間に 2.8°C の割合で、温度を室温にまで下げ、アセンブリを解体して、積層体を除去した。

【0111】

積層体を、1分間に 1.7°C の昇温速度で 177°C にまで加熱することによって、後硬化した。この温度を2時間維持した。次に、この温度を1分間に 2.8°C の割合で室温にまで下げた。その後、生成積層体を、以下に記載するいくつかの試験に供した。

【0112】

空隙の仕上がり評価

硬化された積層体の空隙含量を、C-スキャナーを使用して検査した。鉛ドットを使って、C-スキャン信号の感度を測定した。C-スキャンによる検査の結果

果、積層体には、空隙がないことが認められた。

【0113】

硬化された積層体の、中心領域の顕微鏡写真を撮影することによって、空隙の仕上がりも検査した。試験前に、積層体を切断して磨いた。顕微鏡写真による試験から、積層体中に空隙が存在しないというC-スキャンの結果が立証された。

【0114】

ガラス転移温度（「T_g」）

DuPont 983 Dynamic Mechanical Analyzerを使用して、ガラス転移温度を測定した。表5に報告したT_gデータは、貯蔵率曲線から得た開始温度である。試験中、温度を10℃/分で上昇させた。

【表5】

T _g	温度 (°C)
乾燥	192
湿潤 ¹⁾	163

1) 沸騰水に48時間浸した。

【0115】

（実施例3）

衝撃試験後の圧縮強さ（「CAI」）

実施例2に従って、以下の配置[45, 0, -45, 90]_{4s}を有する積層体を調製した。重さ5.155kg、直径1.58cmの半球状の先端衝撃物を備えた、装置化衝撃機、Dynatup Model 8200 (Dynatup, Santa Barbara, CA)を、板厚あたり6.675KJ/m (1,500in-lb/in)の目標衝撃エネルギーレベルを達成する高さにセットした。

【0116】

SACMA SRM2R-94に従って、試験用に積層体を調製し、鋼鉄製の

衝撃支持台上に設置した。衝撃物の先端を、積層体に1回当てるものとする。

【0117】

衝撃試験の終了後、SACMA SRM2R-94に従って、積層体を圧縮試験器具中で組み立てて、衝撃試験後の圧縮強さを測定した。衝撃試験後の圧縮結果を表6に示す。

【0118】

【表6】

衝撃エネルギー	MPa
6.675 KJ/m	126.9

【0119】

(実施例4)

短ビームせん断試験(「SBS」)

実施例2に従って、配置【0】₁を有する積層体を調製した。試験では、ASTM D2344に従って、口径0.633cmの荷重先、および口径0.316cmの支持先を備える3点荷重試験器具を使用した。積層体のサイズは、4:1の積層体厚のスパンを有する、2.53cm×0.633cm(1インチ×0.25インチ)であった。短ビームせん断試験の結果を、表7に示す。

【0120】

【表7】

温度	MPa
室温	119.3
121°C (乾燥)	74.5
121°C (湿潤 ²⁾)	55.2

【0121】

2) 沸騰水に24時間含潤する。

【0122】

(実施例5)

0° 圧縮強さ試験

実施例2に従って、積層体を調製し、この積層体は、[0]、の配置を有した。ASTM D695に従って、積層体上で、0° 圧縮強さ試験を行った。試験用に積層体を所定の場所に保持するため、タブを使用した。タブは、Metal bound¹⁵¹⁵ (商標) 接着剤を使用して積層体に接着させた。0° 圧縮強さ試験の結果を、表8に示す。

【0123】

【表8】

温度	GPa
室温	1.631
121°C (乾燥)	1.532

【0124】

(実施例6)

織り布プレプレグを、一方向テーププレプレグに代用する変更を加えて、実施例2の方法を繰り返した。各プレプレグは、実施例1からの変性エポキシ樹脂（樹脂組成物B）で部分含浸された、織られた材料G30-500-5SH-6K（日本のTohoから入手）を含んだ。各プレプレグは、単位長さあたりの繊維重量が373g/mであり、樹脂含量が40重量%であった。実施例2に記載した方法に従って、硬化積層体の空隙含量を検討したところ、空隙は存在しなかった。

【0125】

特に指示のない限り、配置[0, 45, 0, 45, 0]を有する積層体に対して、実施例2～5に記載したような追加の試験を実施した。SBS試験に使用した積層体の積み上げ配置は、[0]であった。0°圧縮試験に使用した積層体の積み上げ配置は、[0]であった。CAI試験に使用した積層体の積み上げ配置は、[45, 0]であった。試験結果を表9に示す。

【0126】

【表9】

試験	結果
Tg (乾燥)	192°C
Tg (湿潤)	166°C
SBS 室温	72.4 MPa
SBS 121°C (乾燥)	54.5 MPa
SBS 121°C (湿潤)	42.1 MPa
0°圧縮強度室温	0.674 GPa
0°圧縮室温	0.606 GPa
CAI	161 MPa

【0127】

(実施例8)

炭素繊維布プレプレグを、表1～4からの樹脂組成物で部分含浸した。部分含浸プレプレグを、実施例2と同様の方法で処理して、空隙のない積層体を形成した。C-スキャンおよび横断面の顕微鏡写真を使用した検査の結果、積層体には、1パーセント未満の空隙が存在することが認められた。

【0128】

(実施例9)

一方向テープを、表1～4からの樹脂組成物で部分含浸した。部分含浸プレプレグを、実施例2と同様の方法で処理して、空隙のない積層体を形成した。C-スキャンおよび横断面の顕微鏡写真を使用した検査の結果、積層体には、1パーセント未満の空隙が存在することが認められた。

【0129】

(実施例10)

変性エポキシ樹脂の寿命

室温（24℃以下）で10日間保管された、部分含浸プレプレグを用いて、積み上げ配置【0, 90】_{1, 0}を有する積層体を、実施例2に従って調製した。低温硬化できる部分含浸プレプレグの寿命は、通常短い。部分含浸プレプレグは、粘着性を失うことが知られており、時間が経つにつれて、樹脂粘度が増大する。したがって、粘度の高い樹脂は、低い硬化温度では、繊維を完全に浸潤できない可能性があり、その結果、空隙を発生させる可能性がある。実施例2に記載した方法に従って、積層体を試験した結果、空隙は存在しなかった。

【0130】

(実施例11)

エポキシ変性樹脂の安定性

レオロジー分析器を使用して、65℃で、実施例1からのエポキシ変性樹脂組成物（樹脂組成物B）の安定性を試験した。室温で11日間貯蔵した後、65℃での樹脂粘度は、2倍未満であった。

【0131】

(実施例12)

オートクレープで硬化された積層体とオートクレープで硬化されなかった積層体のCAI値の比較

実施例2と6に従って、積層体を調製した。典型的な177℃のオートクレープで硬化されたエポキシ/炭素繊維プレプレグシステム、Cyc om（登録商標）5239-1（CA、AnaheimのCytec Fiberiteから市販）と並んで、積層体のCAI値を測定した。0.586MPa（85psi）の圧力をかけて、Cyc om（登録商標）5239-1積層体を加工処理した。同一の試験条件下では、実施例2と6、例えば、真空バッグ圧のみに従って調製された積層体は、オートクレープで硬化された積層体のCAI値と非常に類似のCAI値を示した。

【0132】

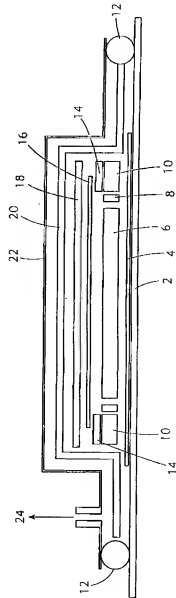
本発明の他の目的、利点、特色、および変更は、当業者には明らかであろう。本発明は、以下の請求項に示したものを除いて、限定されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【図1】

ツール表面上に、部分含浸ブレブレグを備える、減圧バッグ専用圧力による、多成分の積み上げの横断面図である。

【図1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		1. International Application No. PCT/US 99/11333
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 B29C70/44 B29B15/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to one national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched: Classification system followed by classification symbol: IPC 6 B29C B29B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are relevant to the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search phase in order to find, where practicable, search results in the field: EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Character or documents with indication where appropriate of the relevant class(es)	Relevant to claim No.
X	US 4 622 091 A (LETTERMAN LESLIE E) 11 November 1986 (1986-11-11) cited in the application column 2, line 29 - column 3, line 6: claims figures	1-20, 46-82
X	US 4 511 661 A (PALMER RAYMOND J) 19 January 1982 (1982-01-19) the whole document	1-4, 6, 14-20, 46-54, 56, 57, 64-74, 76-82
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> the whole document — — — — — </div>		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are cited in the continuation of this C <input checked="" type="checkbox"/> Patent literature references are cited in annex </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents</p> <p>"A" document concerning the general state of the art which is not considered to be of decisive relevance</p> <p>"B" earlier document disclosed on or after the international filing date</p> <p>"C" document which may form the basis of a priority claim for which is cited to assist in the classification of the invention (character or other special features are specified)</p> <p>"D" document concerning an art not disclosed, use, application or other feature</p> <p>"E" document published prior to the international filing date but later than the priority claim is claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"F" long document published after the international filing date or priority date and not in conformity with the application of article 17 of the PCT or not in conformity with the provisions of the PCT or not in conformity with the provisions of the PCT</p> <p>"G" document of particular relevance the claimed invention character is considered to be of decisive relevance in relation to the invention only when the document is cited in the application</p> <p>"H" document of particular relevance the claimed invention character is considered to be of decisive relevance only when the document is cited in the application and the document is cited in the application</p> <p>"I" document of particular relevance the claimed invention character is considered to be of decisive relevance only when the document is cited in the application and the document is cited in the application</p> <p>"J" document of particular relevance the claimed invention character is considered to be of decisive relevance only when the document is cited in the application and the document is cited in the application</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search		Date of making of the international search report
18 January 2001		10 - 2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office P.O. Box 5010 7000 The Hague The Netherlands Tel. +31-70-340-5000 Te. +31-70-340-5000 Fax +31-70-340-5000		Authorized officer VAN WALLENE, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 99/11333

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(b) for the following reasons:

1. ☐ Claims Not:
because they relate to subject matter not required to be searched by the Authority, namely:
2. ☐ Claims Not:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Not:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

The International Searching Authority found multiple inventions in this International Application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not make payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first introduced in the claims; it is covered by claims Nos.

1-20, 46-82

Remarks on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US 99/41333

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/SA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-20, 46-82

A method for forming a void free laminate

2. Claims: 21-24, 43

a resin composition

3. Claims: 25-29

a resin composition

4. Claims: 30-35, 44

a resin composition

5. Claims: 36-42, 45

a resin composition

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.
 PCT/US 99/11333

Patent documents cited in SEARCH REPORT	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4622091 A	11-11-1986	NONE	
US 4311661 A	19-01-1982	NONE	
EP 0405261 A	02-01-1991	US 5037599 A CA 2019772 A	06-08-1991 26-12-1990
US 4915896 A	10-04-1990	CA 1296606 A US 4957432 A	03-03-1992 18-09-1990

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

- (72)発明者 スー, ゴー フェン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
92612, アーヴァイン, ニュートン
コート 18
- (72)発明者 レベッカ, ライナス
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
92806, アナハイム, エヌ, クレー
マー ブールバード 1440
- (72)発明者 モータイマー, スティーヴ
イギリス国 9 ユーゼッド エルエル13
レクサン, レクサン インダストリアル
エステート, シー/オー サイテック
エアロスペース リミテッド
- (72)発明者 ビーク, スティーヴ
アメリカ合衆国 メリーランド州 21050,
フォレスト ヒル, ドネイア ロード
1212
- (72)発明者 ボイド, ジャック
アメリカ合衆国 アリゾナ州 95040,
フェニックス, イースト メロディー
ドライブ 3524

F ターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB02 AB08 AB09
AB10 AB22 AD07 AD27 AD28
AD31 AE01 AG03 AH02 AH04
AH05 AH06 AH22 AJ04 AK05
AK14 AL02
4J036 AA06 AC02 AD08 AF06 AF08
AH07 DC25 DC31 DC40 JA08
JA11